Untersuchungen über Koagulation und Adsorption in Solen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Vera Birstein

aus Brest

Tag der Promotion 12. Oktober 1926

DRESDEN und LEIPZIG 1926

Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Referenten:

Herr Prof. Dr. H. Freundlich

Herr Prof. Dr. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über das Gelten der Traubeschen Regel bei der Koagulation hydrophober Sole.

Von Vera Birstein.

Als Traubesche Regel bezeichnet man bekanntlich die Gesetzmäßigkeit, daß bei kapillaraktiven Lösungen organischer Stoffe die Kapillaraktivität, also die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers oder die Adsorption an Adsorbentien wie Kohle u. a., in regelmäßiger Weise zunimmt, wenn man in der homologen Reihe ansteigt. Dabei wächst die Kapillaraktivität in einer geometrischen Reihe, während das Molargewicht in einer arithmetischen zunimmt. Vergleicht man etwa bei den Fettsäuren die Gleichgewichtskonzentrationen, die der gleichen adsorbierten Menge entsprechen, so sinken sie jedesmal etwa auf ein Drittel, wenn man von einer Fettsäure zur nächsthöheren übergeht. Als Beispiel für das Gelten dieser Regel mögen die Ergebnisse von einigen neuen sorgfältigen Messungen der Adsorption von Fettsäuren an Tierkohle durch F. Klein[1]) angeführt werden. Es sind in der nachfolgenden Tabelle die Konzentrationen verglichen, die einer adsorbierten Menge von 1 Millimol auf das Gramm Kohle entsprechen. Die Konzentration in der Lösung bezieht sich auf den nicht dissoziierten Anteil der Säure.

Die Kapillaraktivität wächst also um etwa das Dreifache von Säure zu Säure.

Langmuir[2]) zeigte, daß man auf folgendem Wege zu einer Erklärung der Regel gelangt. Nimmt die Arbeit, die nötig ist, um ein Mol des organischen Stoffes aus der Oberfläche in das Innere der Flüssig-

[1]) Lotos **71**, 275 (1923)
[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 1883 u. folg. (1917).

Tabelle 1.

Gelten der Traubeschen Regel bei der Adsorption von Fettsäuren durch Tierkohle.

Säure	c (Millimol im Liter)	Aktivitätsfaktor $\frac{c_n}{c_{n+1}}$
Essigsäure	50,4	—
Propionsäure	17,8	2,8
n-Buttersäure	4,98	3,6
i-Buttersäure.	8,05	2,3
n-Valeriansäure	1,19	4,2
i-Valeriansäure.	2,14	3,7

keit zu bringen, um einen konstanten Betrag zu, wenn man von einem Stoff zu dem in der homologen Reihe nächst höheren übergeht, so läßt sich daraus folgern, daß die Kapillaraktivitäten der Traubeschen Regel gehorchen. Daß aber jede neue CH_2-Gruppe die Arbeit um den gleichen Betrag erhöht, ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß die Ketten der organischen Moleküle ihrer ganzen Länge nach in der Oberfläche liegen, und wenn keine großen spezifischen Unterschiede in der Anziehung zwischen Adsorbens und adsorbierten Stoffen vorhanden sind. Die Traubesche Regel braucht also nicht notwendig bei einer Adsorption zu gelten; sie wird immer dann versagen, wenn die Adsorption merklich spezifisch ist. Gilt sie aber, so wird man mit der größten Wahrscheinlichkeit schließen dürfen, daß wir es mit einer kapillarchemischen Erscheinung zu tun haben. Jedenfalls kennt man noch keinen Fall, in dem die Traubesche Regel gilt und bei dem es sich nicht um einen Grenzflächenvorgang handelt. Demgemäß hat O. Warburg[1]) die Traubesche Regel benutzt, um festzustellen, ob biologische Reaktionen an Grenzflächen vor sich gehen oder nicht.

Eine Erscheinung, bei der vielleicht eine gewisse Meinungsverschiedenheit herrscht, ob sie als kapillarchemischer Vorgang anzusehen ist oder nicht, ist die Koagulation hydrophober Sole durch Elektrolyte. Es lag also der Gedanke nahe, zu fragen, ob bei dieser Koagulation die Traubesche Regel gilt. Gegen diese Frage bestehen freilich von vornherein Bedenken. Die Traubesche Regel gilt streng genommen nur für Nichtelektrolyte oder allenfalls für schwache Elektrolyte. Bei den starken Elektrolyten ist sie oft völlig verwischt oder nur eben angedeutet. Immerhin gibt es Fälle, in denen sie unverkennbar zutage

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **69**, 452 (1910); Ergeb. d. Physiolog. **14**, 253 (1914); Biochem. Zeitschr. **100**, 230 (1919); **103**, 188 (1920).

tritt, nur ist der Aktivitätsfaktor nicht mehr 3, wie bei den nicht dissoziierten Stoffen, sondern merklich kleiner. Ein Beispiel dieser Art findet man in Untersuchungen von Frumkin.[1]) Er maß die Potentialdifferenz der wässerigen Lösungen organischer Stoffe gegen Luft und stellte fest, daß sie durchaus von der an der Oberfläche adsorbierten Menge des gelösten Stoffes abhängt. Die Aufladung ist z. B. bei den Alkoholen, Fettsäuren, Aminen und anderen positiv und die Konzentrationen, die relativ die gleiche Aufladung bedingen, nehmen wiederum in einer geometrischen Reihe ab, wenn man in der homologen Reihe ansteigt; der Aktivitätsfaktor ist der Traubeschen Regel gemäß bei den Fettsäuren etwa 3,5. Frumkin hat nun die Reihe der Amine $C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$ verglichen mit der ihrer Salze. Bei den Aminen nimmt das Molargewicht jedesmal um 2 CH_2-Gruppen zu; es sollte also die Konzentration nach der Traubeschen Regel jedesmal um das 3^2-fache kleiner werden. In der Tabelle 2 finden sich die Konzentrationen, die einer Aufladung von 150 Millivolt entsprechen, und man erkennt, daß die Erwartung weitgehend zutrifft. Viel kleiner ist die Abnahme der entsprechenden Konzentrationen bei den Salzen dieser Amine, deren Konzentrationen bei einer Aufladung von 120 Millivolt verglichen wurden. Aber auch hier ist sie ganz regelmäßig für die Salze $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$, $(C_2H_5)_2NH \cdot \frac{H_2SO_4}{2}$, $(C_2H_5)_3 \cdot HCl$. Der Aktivitätsfaktor beträgt etwa 3 statt 3^2. Abweichend verhält sich das Tetraäthylammoniumsalz.

Tabelle 2.

Gelten der Traubeschen Regel bei der Oberflächenaufladung durch Amine und Aminsalze.

Amin	c (Mol im Liter)	Aktivitätsfaktor $\frac{c_n}{c_{n+1}}$	Aminsalz	c (Mol im Liter)	Aktivitätsfaktor $\frac{c_n}{c_{n+1}}$
NH_3	2,66	—	$C_2H_5NH_2 \cdot HCl$	2,2	—
$C_2H_5NH_2$	0,23	11,6	$(C_2H_5)_2NH \cdot \frac{H_2SO_4}{2}$	0,57	3,9
$(C_2H_5)_2NH$	0,0206	11,2	$(C_2H_5)_3N \cdot HCl$	0,275	2,1
$(C_2H_5)_3N$	0,00223	9,2	$(C_2H_5)_4NCl$	0,34	—

Es sei noch vermerkt, daß das von Frumkin gemessene Potential nicht wesensgleich ist mit dem sogenannten ζ-Potential, das man bei elektrokinetischen Versuchen mißt und das für die Koagulation maß-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 190 (1924).

gebend ist. Nach der Art, wie es gemessen wird, ist das von Frumkin bestimmte Potential an der Oberfläche Flüssigkeit-Gas ein sogenanntes ε-Potential. Aber die Adsorption spielt bei seiner Ausbildung eine so große Rolle, daß es doch in vielen Hinsichten dem ξ-Potential ähnlicher ist als etwa das an Metallen gemessene ε-Potential.

Nach den Ergebnissen der Tabelle 2 schien es doch lohnend, die Koagulation hydrophober Sole durch Salze zu verfolgen, deren Kationen oder Anionen einer homologen Reihe zugehörten. Zunächst wurde die Koagulation des negativen As_2S_3-Sols durch die obenerwähnten Aminsalze gemessen. Die Koagulationswerte (abgekürzt Ko.W.) γ wurden in der üblichen Weise bestimmt — 10 ccm Sol nach Freundlich und Nathansohn[1]) bereitet, Gehalt 0,475 g i. L., 1 ccm Elektrolytlösung, 10 Minuten Wartezeit —. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3.

Koagulation von As_2S_3-Sol durch Aminsalze.

Elektrolyt	γ (Millimol im Liter)	Aktivitätsfaktor $\frac{\gamma_n}{\gamma_{n+1}}$
$NH_3 \cdot HCl$	35,0	—
$(C_2H_5)\ NH_2 \cdot HCl$	18,2	1,9
$(C_2H_5)_2\ NH \cdot HCl$	9,96	1,8
$(C_2H_5)_3\ N \cdot HCl$	2,78	3,5
$(C_2H_5)_4\ NCl$	0,89	3,2

Man beobachtet also wirklich eine starke Abnahme der Ko.W. Der Aktivitätsfaktor ist aber nicht 3[2], wie er nach der Traubeschen Regel sein sollte, sonderen viel kleiner, etwa 3, wie ihn auch Frumkin bei seinen Versuchen für die Aminsalze erhalten hat.[2])

Eine entsprechende Versuchsreihe wurde mit einem Eisenoxydsol[3]) (ein Mercksches Sol, durch Hydrolyse aus $FeCl_3$ bereitet) mit fettsauren Salzen als Koagulatoren angestellt. Das Sol war einprozentig, die Versuchsbedingungen sonst wie beim As_2S_3-Sol.

---

[1]) Koll.-Zeitschr. **28**, 258 (1921).

[2]) Das Tetraäthylsalz verhält sich aus noch unbekannten Gründen hier anders als bei den Messungen Frumkins.

[3]) Diese Bezeichnung ist nicht richtig und wird nur der Einfachheit halber verwendet. Diese Sole enthalten nach Böhm (Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **149**, 203 [1925]) vor allem ein basisches Eisenchlorid und daneben ein Hydroxyd $FeO \cdot OH$ in der Form des Goethits.

Tabelle 4.
Koagulation eines Eisenoxydsols durch Na-Salze der Fettsäuren.

Elektrolyt	γ (Millimol im Liter	Aktivitätsfaktor $\frac{\gamma_n}{\gamma_{n+1}}$
Ameisensaures Natrium	30	—
Essigsaures Natrium	21	1,4
Propionsaures Natrium	21	1,0
n-Buttersaures Natrium	11,5	1,8
n-Valeriansaures Natrium . . .	5,3	2,1
n-Capronsaures Natrium . . .	2,6	2,0

Wie man sieht, sind bis zum Na-Propionat die Änderungen in den Ko.W. unbedeutend; vom Na-Propionat bis zum Na-Capronat sind sie aber ausgesprochen und gehorchen merklich der Traubeschen Regel, wenn auch der Aktivitätsfaktor deutlich kleiner ist als gewöhnlich, etwa 2 statt 3. Da ein Verhalten gemäß der Traubeschen Regel dafür spricht, daß eine kapillarchemische Erscheinung vorliegt, so darf man aus diesen Versuchen unbedingt folgern, daß auch die Koagulation hydrophober Sole durch Elektrolyte weitgehend von kapillarchemischen Vorgängen beherrscht wird.

Es wurden noch besondere Versuche angestellt, um zu prüfen, wie sich kapillaraktive Ionen, die einer homologen Reihe zugehören, gegenüber einem gleichgeladenen Sol verhalten. Man konnte nicht das As_2S_3-Sol mit den fettsauren Salzen koagulieren, weil deren Lösungen infolge der Hydrolyse alkalisch reagieren, und Alkali mit As_2S_3 chemisch in Wechselwirkung tritt. Die Fettsäuren selbst koagulieren infolge ihrer kleinen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration das As_2S_3-Sol in unbequem hohen Konzentrationen. Wir wählten deshalb ein empfindlicheres negatives Sol, ein Goldsol, das nach dem Formaldehydverfahren von Zsigmondy bereitet worden war, und koagulierten es mit den Fettsäuren. Als Ko.W. wurde die Konzentration bestimmt, die in 3 Minuten noch nicht genügte, um die rote Farbe des Sols in violett umschlagen zu lassen. Tabelle 5 lehrt, daß die Kapillaraktivität der Säuren wirksamer ist als ihre $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration; letztere nimmt beim Ansteigen in der homologen Reihe ab, die koagulierende Wirkung aber zu, freilich nicht so stark und regelmäßig, wie es der Traubeschen Regel entspricht. Dies ist verständlich, da das Anion selbst nicht unmittelbar entladend wirkt.[1])

[1]) Über den Einfluß des gleichgeladenen Ions läßt sich noch nicht viel sicheres sagen. Jedenfalls wird es von den Kolloidteilchen adsorbiert, so z. B.

Tabelle 5.
Koagulation eines Goldsols durch Fettsäuren.

Elektrolyt	γ (Millimol im Liter)	$H^{\cdot}$-Konzentration $\cdot 10^4$
Ameisensäure	2,8	7,6
Essigsäure	1,5	1,83
Propionsäure	1,3	1,46
n-Buttersäure	1,1	1,6
n-Capronsäure	0,9	1,34

Die Langmuirsche Erklärung der Traubeschen Regel fußt auf der verschieden großen Verwandtschaft der organischen Stoffe zum Wasser. Diese Verwandtschaft macht sich auch bei der Löslichkeit dieser Stoffe geltend, und es besteht demgemäß eine gewisse Beziehung zwischen Kapillaraktivität und Löslichkeit in dem Sinne, daß der kapillaraktivere Stoff der weniger lösliche ist. Daher wird man erwarten, daß von zwei isomeren Stoffen im allgemeinen derjenige stärker koagulieren wird, der der schwerer lösliche ist. Dies stimmt recht gut bei dem malein- und fumarsauren Natrium, deren Koagulationswerte für ein Eisenoxydsol neben ihren Löslichkeiten in Tabelle 6 aufgeführt sind.

Tabelle 6.
Koagulation eines Eisenoxydsols durch das Na-salz der Malein- und Fumarsäure.

Elektrolyt	γ (Millimol im Liter)	Löslichkeit[1]) (g auf 100 g H_2O) bei 25°
Maleinsaures Natrium . . .	1,49	96,06
Fumarsaures Natrium . .	0,6	22,83

Es wurden noch für eine Reihe anderer isomerer Salze die Ko.W. gemessen. Da aber die entsprechenden Löslichkeiten nicht immer bestimmt worden sind, seien sie nicht mitgeteilt. Vielleicht verdient erwähnt zu werden, daß vielfach die Salze, deren hydrophile Gruppen in

nach Versuchen von S. Gosh u N. R. Dhar (Koll.-Zeitschr. **36**, 129 [1925]) das Cl'-ion neben dem $K^{\cdot}$-ion an den Teilchen eines As_2S_3-Sols. Ob aber das gleichgeladene Ion bei starker Adsorption eine Aufladung bedingt und so der Koagulation entgegenwirkt, ob es umgekehrt die Adsorption des entgegengesetzt geladenen Ions begünstigt, scheint von Fall zu Fall verschieden zu sein (siehe z. B. Freundlich u. Buchler, Koll.-Zeitschr. **32**, 305 [1923]).

[1]) Siehe Weiß u. Downs, Journ. Amer. Chemie Soc. **45**, 2348 (1923).

der Orthostellung standen, schwächer koagulierten als wenn jene Gruppen die Meta- oder Parastellung innehatten; so war der Ko.W. von phthalsaurem Na merklich größer als der von tere- und isophtalsaurem Na, und das gleiche war beim o-nitrobenzoesauren Na der Fall, verglichen mit der entsprechenden Meta- und Paraverbindung.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Koagulation eines As_2S_3-Sols durch eine Reihe von Aminsalzen gemessen, die eine zunehmend größere Zahl von Alkylgruppen enthielten ($C_2H_5NH_2 \cdot HCl$, $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ usw.), ferner die Koagulation eines Eisenoxydsols durch die Na-Salze einiger Fettsäuren (von der Essigsäure bis zur Capronsäure). In beiden Fällen nehmen die Koagulationswerte stark und regelmäßig mit der Zunahme der CH_2-Gruppen ab. Es erinnert dies Verhalten an das gemäß der Traubeschen Regel zu fordernde, nur war der Aktivitätsfaktor kleiner als 3.

2. Die unter 1. mitgeteilten Ergebnisse sprechen stark zugunsten der Auffassung, daß die Koagulation hydrophober Sole durch kapillarchemische Einflüsse geregelt wird.

3. Das schwerer lösliche fumarsaure Natrium hat einem Eisenoxydsol gegenüber einen erheblich kleineren Koagulationswert als das leichter lösliche maleinsaure Natrium. Bei dem Zusammenhang zwischen Kapillaraktivität und Löslichkeit ist auch dies im Einklang mit dem Verhalten, das man auf Grund der Kapillaraktivität dieser Salze erwarten durfte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0118

Über einige Eigenschaften der Blauschen Komplexsalze.

Von Vera Birstein.

(Mit 1 Figur.)

Als Blausche Komplexsalze[1]) bezeichnet man vielfach die komplexen Ferrosalze, die das Tridipyridylferroion und das Triphenantrolinferroion, $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]^{\cdot\cdot}$ und $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{\cdot\cdot}$, enthalten.

Es umlagern also drei α-α-Dipyridylgruppen bzw. drei α-Phenantrolingruppen das Ferroeisenatom als Kern. Die Salze sind tiefrot mit einem grünen metallischen Schimmer, sehr beständig und zeigen bemerkenswerte kapillarchemische Eigenschaften, z. B. ein starkes Färbevermögen, das schon Blau auffiel. Es schien deshalb lohnend zu sein, sie in dieser Richtung näher zu untersuchen. Gewisse eigentümliche optische Eigenschaften, die sich dabei herausstellten, wurden gleichfalls eingehender verfolgt.

[1]) Monatshefte f. Chem. **19**, 648 (1898) und auch **10**, 375 (1889).

Die Salze wurden nach den von Blau angegebenen Verfahren bereitet. Diese wurden nicht merkbar abgeändert. Bei der Herstellung des Phenantrolins erwies es sich als zweckmäßig, in einer viel verdünnteren Lösung zu arbeiten, als man sie gewöhnlich bei der Skraupschen Glyzerinsynthese benutzt, da sonst eine allzu starke Verharzung eintritt. Die Ausbeuten waren nicht gut. Die Salze ließen sich aus Wasser umkristallisieren. Benutzt wurden das Sulfat des Dipyridylsalzes und das Bromid des Phenantrolinsalzes.

Das kapillarchemische Verhalten der Blauschen Salze.

Es wurde zunächst die Adsorption an Blutkohle gemessen. 20 ccm der Salzlösung wurde mit etwa 0,02 g Blutkohle (Merck) geschüttelt; nach 2 Minuten hatte sich das Gleichgewicht eingestellt, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde. Im allgemeinen wurde nach 10 Minuten die Kohle abzentrifugiert und der Gehalt der Lösung mit einem Mikrokolorimeter von Schmidt und Haensch bestimmt. Die Messungen sind nur mäßig genau, einmal wegen der kleinen Flüssigkeitsmengen — die Kostbarkeit der Salze verbot die Verwendung größerer Mengen — und dann, weil immer ein wenig Kohle in der Flüssigkeit suspendiert blieb. Immerhin geht aus den nachfolgenden Tabellen wohl deutlich hervor, daß die gewöhnliche Adsorptionsisotherme

$$a = \alpha c^{\frac{1}{n}}$$

erfüllt ist; hier ist a die auf das Gramm Kohle adsorbierte Menge (in Mikromol), c die Gleichgewichtskonzentration der Lösung, α und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten. In den Tabellen stehen außerdem die benutzten Kohlemengen m und die Anfangskonzentrationen c_0.

Tabelle 1.

Adsorption von $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]SO_4$ an Blutkohle.

$\alpha = 13{,}03$; $\frac{1}{n} = 0{,}5318$

m	c_0 (Mikromol im Liter)	c (Mikromol im Liter)	a beob.	a ber.
0,0145	168	65	140	120
0,0162	842	589	310	390
0,0144	1683	1267	580	580

Tabelle 2.

Adsorption von $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]Br_2$ an Blutkohle.

$\alpha = 79{,}27;\ \frac{1}{n} = 0{,}283$

m	c_0 (Mikromol im Liter)	c (Mikromol im Liter)	a beob.	a ber.
0,0206	800	120	330	310
0,0200	1700	740	480	510
0,0306	3300	1430	620	620

Um beurteilen zu können, wie stark adsorbierbar diese Salze an Kohle sind, wurde ihr Verhalten mit dem einiger anderer Salze verglichen. Einmal mit einem Komplexsalz, dessen Adsorbierbarkeit vielleicht einem Durchschnitt entspricht. Es wurde dazu das Luteokobaltchlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ benutzt, dessen Adsorption man gleichfalls kolorimetrisch bestimmte. Gegen diese Messung läßt sich der Einwand erheben, daß das Salz eine Zersetzung an der Kohle erfährt.[1]) Dies würde aber nur eine zu große Adsorption vortäuschen. Es ergab sich für c = 1000 Mikromol ein a = 510 für das Dipyridylsalz,

ein a = 150 für das Luteokobaltsalz.

Das Blausche Salz wird also drei- bis viermal stärker adsorbiert. Ein Vergleich mit Neufuchsin ergab für die gleiche Konzentration ein a = 1500; es wird also etwa dreimal stärker adsorbiert als das komplexe Ferrosalz. Dieses wird jedenfalls erheblich adsorbiert und entspricht seiner Adsorbierbarkeit nach etwa Stoffen wie Anilin oder Phenol.

Schon Blau war es, wie erwähnt, aufgefallen, wie stark Fasern, wie Seide und Wolle, durch diese Komplexsalze rot gefärbt werden. Es wurde eine Versuchsreihe mit Wolle als Adsorbens ausgeführt. Sie war durch Waschen mit NaOH und H_2O gereinigt worden. Die Messung geschah wie bisher, die Ergebnisse ließen sich nicht glatt der Adsorptionsisotherme anpassen. Einem c von 1000 Mikromol entsprach ein a = 10 Mikromol auf das Gramm Wolle. Die Adsorption ist also 50mal schwächer als an Kohle. Auch bei den Versuchen von Losev[2]) über die Adsorption von Farbstoffen an Kohle und Wolle war die Adsorption an Wolle erheblich geringer als an Kohle. Ein zahlenmäßiger Vergleich ist nicht möglich, da die Adsorbentien in beiden Fällen verschieden waren.

[1]) R. Schwarz u. W. Krönig, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **56**, 208 (1923).

[2]) Freundlich u. Losev, Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 284 (1907).

Die rote Farbe der Salze ist auch in verdünnter Lösung so stark, daß sich Dipyridyl und Phenanthrolin zum Nachweis von Ferroion in großer Verdünnung gut eignen.[1])

Es besteht die recht allgemeine Regel, daß Salze, deren Ionen stark adsorbiert werden, auch auf hydrophobe Sole stark koagulierend wirken, wenn das stark adsorbierbare Ion die entgegengesetzte Ladung trägt wie die Kolloidteilchen. Wir untersuchten daher die Koagulation eines negativen As_2S_3-Sols durch diese Salze. Das Sol wurde nach dem Verfahren von Freundlich und Nathansohn[2]) bereitet; es enthielt 0,475 g As_2S_3 im Liter. Zu 10 ccm Sol wurde 1 ccm Elektrolytlösung zugegeben und im allgemeinen nach 10 Minuten der Flockungszustand bestimmt. Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse für beide Salze.

Tabelle 3.

Verhalten eines As_2S_3-Sols bei der Flockung durch Blausche Salze.

Koagulation mit $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]SO_4$		Koagulation mit $[Fe\,C_{13}H_8N_2)_3]Br_2$	
c (Mikromol im Liter)	Flockungszustand	c (Mikromol im Liter)	Flockungszustand
0,5			
1			
2	flockt nicht	2	
4		5	flockt nicht
8(5)		10	
17	flockt	20	trübe
35	flockt	40	flockt
70		90	
141		190	
283		300	flockt nicht
566	flockt nicht	790	
1133		1580	
2267			
4535			

Der sogenannte Koagulationswert γ beträgt also für das Dipyridylsalz etwa 13, für das Phenantralinsalz 20 Mikromol im Liter. Daß diese Werte auffallend klein sind, einer starken Adsorbierbarkeit entsprechend, geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor. In ihr sind die Werte für die komplexen Eisensalze mit den Werten von einer Reihe komplexer

[1]) Siehe schon eine Bemerkung von Blau, Monatsheft. f. Chem. **10**, 376 (1889).
[2]) Koll.-Zeitschr. **28**, 258 (1921).

Kobaltsalze verglichen, die Zeh[1]) an einem As_2S_3-Sol von gleichem Gehalt bestimmt hat.

Tabelle 4.

Koagulation von As_2S_3-Sol durch Komplexsalze.

Elektrolyt	γ (Mikromol im Liter)
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^{(1)}_{(6)}Cl$	1290
$[Co(NH_3)_4CO_3]\,NO_3 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$	1185
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	118
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	25,6
$[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]Br_2$	20
$[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]SO_4$	13
$[(NH_3)_4Co\langle^{NH_2}_{OH}\rangle Co(NH_3)_4]Cl_4 \cdot 4H_2O$	11,4
$[Co\left\{^{OH}_{OH}\right\rangle Co(NH_3)_4\Big\}_3Cl_6$	8,0

Die Werte für die beiden Eisensalze liegen also zwischen den Werten für das drei- und vierwertige Kobaltsalz, viel niedriger als der Wert des zweiwertigen Kobaltsalzes.

Um sich zu überzeugen, daß diese Salze tatsächlich zweiwertige Kationen enthalten, was eigentlich nicht zu bezweifeln war, wurde die Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen gemessen. Die molare Leitfähigkeit in reziproken Ohm ergab sich für eine Verdünnung von 1000 bei 25° zu 201 für das Dipyridylsalz und 230 für das Phenantrolinsalz. Walden[2]) gibt unter diesen Bedingungen für komplexe Salze mit zwei einwertigen Ionen außerhalb des Komplexes eine molare Leitfähigkeit von 250 an. Ist statt der zwei einwertigen Ionen ein Sulfation außerhalb des Komplexes, so ergeben sich vielfach kleinere Werte, z. B. für das Sulfatopentaminkobaltsulfat[3]) $[Co(NH_3)_5SO_4]_2^{\cdot\cdot}SO_4''$ ein Wert von 183,7, für das Sulfat des 1- und 2-Dinitrodiäthylendiaminokobaltsalzes[4]) $[Co(NO_2)_2en_2]_2^{\cdot\cdot}SO_4''$ ein Wert von 182,19, für das Sulfat des Chlorotetraminaquochromsalzes[5]) $[Cr(NH_3)_4ClH_2O]^{\cdot\cdot}SO_4''$ 226,4.

Tabelle 3 lehrt, daß die Blauschen Salze ausgesprochen unregelmäßige Reihen geben. Bei höherer Elektrolytkonzentration wird das

[1]) Freundlich u. Zeh, Zeitschr. f. physik. Chem. **114**, 65 (1924).
[2]) Das Leitvermögen der Lösungen II, 176 (1924).
[3]) Walden, Das Leitvermögen der Lösungen II, 184 (1924).
[4]) Walden, ebendort, S. 186.
[5]) Walden, ebendort, S. 191.

Sol wieder beständig. Es beruht dies hier, wie so oft, darauf, daß die kolloide Lösung bei höherer Elektrolytkonzentration umgeladen wird. Dies ließ sich durch Bestimmung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit (abgekürzt k. WG.) der Teilchen nachweisen. Die Messung erfolgte nach dem Verfahren von Burton, wobei die von Mukherjee[1]) eingeführten Verbesserungen berücksichtigt wurden. Das Potential wurde nach der Formel von Debye und Hückel[2])

$$\zeta = \frac{6\pi\eta u}{HD}$$

berechnet. Hier ist u die k. WG. in cm pro sec., η die Zähigkeit des Sols (gleich der des Wassers), H das äußere Potentialgefälle (= 5,3 Volt

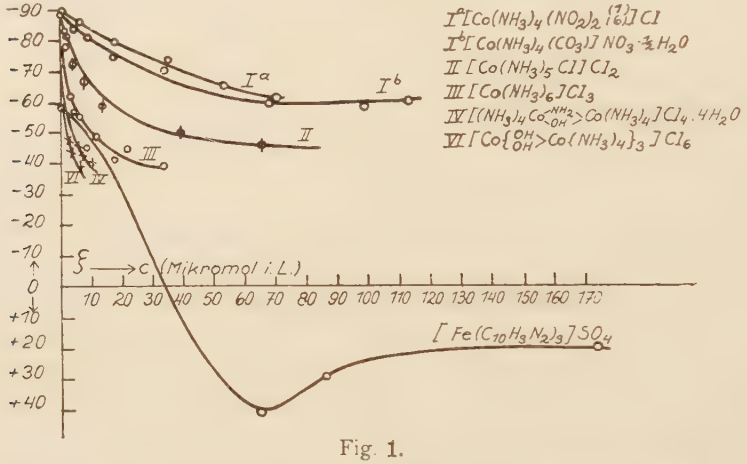

Fig. 1.

pro cm), D die Dielektrizitätskonstante. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse der Messungen. In Fig. 1 ist die ζ-c-Kurve des Dipyridylsalzes neben den Kurven der von Zeh gemessenen komplexen Kobaltsalze eingetragen, deren Koagulationswerte in Tabelle 4 erwähnt wurden.[3]) Das charakteristische Verhalten des Blauschen Salzes tritt deutlich hervor.

Die von Buchler[4]) für die Umladung eines hydrophoben Soles gefundenen Regelmäßigkeiten wurden auch hier wieder erhalten. So

[1]) Proc. Roy. Soc. London A. **103**, 102 (1923).

[2]) Physik. Zeitschr. **25**, 49 (1924).

[3]) Das von Zeh benutzte As_2S_3-Sol hatte zwar den gleichen Gehalt, aber ein etwas höheres Anfangspotential als unser Sol. Man kann sie ungefähr vergleichen, wenn man die Kurven für das Zehsche Sol nach links verschoben denkt, bis sie durch den gleichen Ordinatenpunkt gehen wie die Kurve für das Blausche Salz.

[4]) Freundlich u. Buchler, Koll.-Zeitschr. **32**, 305 (1923).

ist im allgemeinen die zur Umladung erforderliche Konzentration um so kleiner, je größer der Ko. W. ist. Die Haltbarkeit des umgeladenen Soles ist um so größer, je kleiner der Ko. W. ist. Tabelle 6 enthält einmal die Werte, die Buchler für die Ko. W., die Umladungskonzentration U und die Lebensdauer L bei der Umladung eines As_2S_3-Soles durch Farbstoffe und Alkaloidsalze erhalten hat, daneben stehen die von uns gefundenen Werte für die Blauschen Salze. Die Messungen sind nicht völlig vergleichbar, da das Buchlersche Sol einen anderen Gehalt (0,24 g As_2S_3 im Liter) und wohl auch ein anderes ζ-Potential hatte,

Tabelle 5.

Beeinflussung der Kataphorese eines As_2S_3-Sols durch $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]SO_4$

c (Mikromol im Liter)	$u \cdot 10^4 \frac{cm}{sec}$ für ein Potentialgefälle von 1 $\frac{Volt}{cm}$	ζ (Millivolt)
0	— 4,28	— 59,7
4,33	— 4,10	— 57,1
8,66	— 3,23	— 45,1
17,32	— 2,95	— 41,1
65	+ 2,89	+ 40,4
86,6	+ 2,15	+ 29,9
173,2	+ 1,45	+ 20,3

Tabelle 6.

Eigenschaften von As_2S_3-Solen, die durch verschiedene Stoffe umgeladen sind.

Umladender Stoff	γ (Mikromol im Liter)	U (Mikromol im Liter)	L
Methylgrün	20	1000	2—3 Tage
Malachitgrün	50	1000	2—3 „
Methylenblau	100	2000	12 Stunden
Chrysoidin	250	2500	12 „
Kristallviolett	1300	3000	5 „
Vuzinchlorhydrat. . . .	6	60	nicht bestimmt
Eukupinchlorhydrat . .	7	100	
Chininchlorhydrat . . .	4	120	
Hydrochininchlorhydrat	10	260	
Optochinchlorhydrat . .	10	240	
$[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]SO_4$. . .	13	50	24 Stunden
$[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]Br_2$ . . .	20	70	einige Tage

und die Messungen unter etwas anderen Bedingungen ausgeführt wurden; aber dies dürfte nur wenig ausmachen.

Man sieht, daß die Blauschen Salze, ihrer Adsorbierbarkeit entsprechend, kleine Ko. W. und kleine U-Werte haben, und daß sie Sole mit verhältnismäßig langer Lebensdauer geben.[1]) Daß das mit dem Phenantrolinsalz umgeladene Sol viel haltbarer ist als das mit dem Dipyridylsalz umgeladene, beruht wohl nicht auf einem kapillarchemischen Unterschied der beiden Kationen, sondern darauf, daß das zweiwertige SO''_4-Ion beim Dipyridylsalz das umgeladene Sol stärker flockt als das einwertige Bromion beim Phenantrolinsalz.

Wenn sich beim Dipyridylsalz die tiefrot gefärbten Flocken nach etwa 24 Stunden abgesetzt hatten, war die Lösung darüber in den größeren Konzentrationen noch immer stark gefärbt. Man konnte also die Adsorption des komplexen Ions an den As_2S_3-Teilchen messen. Der Gehalt wurde kolorimetrisch bestimmt, und es wurde geprüft, wie weit sich die gewöhnliche Adsorptionsisotherme bewährt. Für die höheren Konzentrationen erwies sie sich als gültig, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle 7.

Adsorption von $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]SO_4$ an den Teilchen eines As_2S_3-Sols.

$a = 0{,}01695$; $\frac{1}{n} = 0{,}7794$.

c_0	c	a (beob.)	a (ber.)
0,5	völlig entfärbt	1,2	—
1		2,4	—
2		4,8	—
4		9,6	—
8		19	—
17		41	—
35		84	—
70		170	—
141		340	—
243	33	580	(260)
566	166	930	920
1133	399	1700	1800
2267	865	3250	3300
4535	1829	6260	5900

[1]) Die starke Adsorbierbarkeit der Blauschen Salze und die dadurch bedingte Ähnlichkeit mit Farbstoffen und Alkaloidsalzen legte den Gedanken nahe, sie möchten auch baktericide Eigenschaften haben. Nach Versuchen, die Dr. Keeser im Pharmakologischen Institut zu Berlin anstellte, war dies aber nicht der Fall.

Es lassen sich nun auch die adsorbierten Mengen bestimmen, die dem Ko. W. der Blauschen Salze entsprechen. In der nachfolgenden Tabelle sind sie mitgeteilt. Auch für das Phenantrolinsalz ist es möglich, da bei diesem gleichfalls beim Ko. W. die Lösung nach dem Absetzen der Flocken völlig entfärbt war. Vergleicht man diese Werte mit denen, wie sie früher für andere As_2S_3-Sole mit anderen Kationen von anderen Beobachtern bestimmt worden sind (siehe Tabelle 8), so ist man überrascht, wie wenig sie sich unterscheiden.

Tabelle 8.

Die beim Koagulationswert adsorbierte Menge Kation.

Kation	Auf das g As_2S_3 adsorbierte Menge in Mikroäquivalent	Beobachter
$K^{\cdot}$	82	Whitney u. Ober[1])
$C_6H_5NH_3^{\cdot}$	74	Freundlich[2])
Neufuchsinkation . .	76	,,
$Ca^{\cdot\cdot}$	100	Whitney u. Ober[1])
$Sr^{\cdot\cdot}$	82	,, ,, ,,
$Ba^{\cdot\cdot}$	110	,, ,, ,,
$Ba^{\cdot\cdot}$	86	Linder u. Picton[3])
$[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]^{\cdot\cdot}$ . .	60	Freundlich u. Birstein
$[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{\cdot\cdot}$ . .	92	,, ,, ,,

Beim As_2S_3-Sol scheint also mit merklicher Annäherung die von Freundlich vertretene Auffassung zu gelten, daß beim Ko. W. die adsorbierten Mengen für die entgegengesetzt geladenen Ionen einander äquivalent sind.

Die Blauschen Salze sind Komplexe mit drei zweiwertigen Radikalen. Sie haben also nach der Wernerschen Theorie zwei optisch aktive Formen, und Werner[4]) ist auch eine Spaltung gelungen. Nun ist die Wolle ein asymmetrisches Adsorbens, und es schien daher nicht ausgeschlossen, daß die eine Spiegelbildform stärker adsorbiert würde als die andere, und demnach eine Spaltung des razemischen Gemisches zustandekommen könnte. Es gelang aber weder mit Wolle noch mit Hautpulver, das die Salze stärker adsorbiert, eine über die Fehlergrenze hinausgehende Aktivität in Lösungen des Dipyridylsalzes hervorzu-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 630 (1902).
[2]) Koll.-Zeitschr. **1**, 321 (1907).
[3]) Journ. chem. Soc. London **67**, 663 (1895).
[4]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch **45**, 433 (1912).

rufen.[1]) Nun haben Porter und Ihering[2]) in Lösungen razemischer Farbstoffe feststellen können, daß Wolle die eine Form stärker aufnimmt als die Spiegelbildform. Dies geschieht aber erst nach mehrstündiger Einwirkung, während ein Adsorptionsvorgang meist viel rascher beendet ist. Daher ist es fraglich, ob man es in dem von Porter und Ihering untersuchten Fall mit einer Adsorption zu tun hat und nicht etwa mit einer chemischen Umsetzung. Bei den Blauschen Salzen wäre eine solche erst nach längerer Zeit bemerkbare Veränderung nicht nachzuweisen, da sie sich rasch razemieren.

Werner[3]) erklärt diese Razemisation damit, daß sich der Komplex spaltet unter Bildung von freiem Dipyridyl[4])

$$[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]X_2 \rightleftarrows [Fe(C_{10}H_8N_2)_2]X_2 + C_{10}H_8N_2.$$

Eine kapillarchemische Beobachtung, die wir machten, spricht sehr zugunsten dieser Auffassung. Bringt man die Lösung des Dipyridylsalzes in ein Reagenzrohr aus Glas oder Quarz, so werden die Wände zuerst glatt benetzt, wie das auch beim Wasser der Fall ist. Nach kurzer Zeit (2—3 Minuten) trifft dies aber nicht mehr zu. Die Benetzung wird schlecht, die Flüssigkeit hat einen zerfetzten Rand. Dies wäre verständlich, falls ein schlecht benetzender organischer Stoff entstände, wie es das Dipyridyl ist. Im Einklang mit dieser Auffassung bleibt das Auftreten einer schlechten Benetzbarkeit aus, wenn man einen Überschuß von Ferrosalz zusetzt. Es dürfte sich dann das Gleichgewicht zugunsten des nichtdissoziierten Komplexsalzes verschieben.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde in einer großen Reihe von Fällen geprüft, ob ein Sol mit optisch aktiven Teilchen gegenüber spiegelbildlich isomeren Ionen verschiedene Ko. W. hat.[5]) Es

---

[1]) Ähnliche Versuche mit Alkaloidsalzen und Wolle hat Willstätter (Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **37**, 3758 [1904]) angestellt. Auch er konnte in keinem Fall eine Aktivität hervorrufen.

[2]) Journ Americ. Chem. Soc. **45**, 1990 (1923).

[3]) Loc. cit. S. 35.

[4]) Uns scheint es nicht ausgeschlossen, daß ein etwas anderes Gleichgewicht vorliegt; entweder $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]X_2 \rightleftarrows [Fe(C_{10}H_8N_2)_3(H_2O)_2]X_2 + C_{10}H_8N_2$ oder $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]X_2 \rightleftarrows Fe X_2 + 3\ C_{10}H_8N_2$.

[5]) Nur gegenüber einem optisch aktiven Adsorbens ist ein solcher Unterschied möglich. Deshalb ist die Angabe von Berczeller [Biochem. Zeitschr. **82**, 1 (1917)], daß d- und l-Limonen und andere optisch aktive Stoffe die Oberflächenspannung des Wassers verschieden stark erniedrigen, sicher unrichtig. Keeser (Klin. Wochenschrift **3**, I, 1289 [1924]) hat sie auch nicht bestätigen können. Dagegen ist die Angabe von W. Brode u. R. Adams (Journ. Americ. chem. Soc. **46**, 2032 [1924]), daß die Adsorption bei β-Naphtholabkömmlingen der Phenyl-p-Aminobenzoilaminoessigsäure an Tierkohle und Ton für die Rechts- und Linksform gleich stark ist, während sie für die (d, l)-Form verschieden ist, durchaus verständlich.

wurden z. B. Sole von Cholesterin oder Mastix mit Lösungen der Salze des d- und l-Adrenalins koaguliert oder ein mit Chinin umgeladenes As_2S_3-Sol mit d- und l-Weinsäure. In keinem Falle wurde ein Unterschied gefunden.

Einige optische Eigenschaften der Blauschen Salze.

Nicht nur bezüglich ihres kapillarchemischen Verhaltens gleichen diese Salze organischen Farbstoffen, sondern auch in ihren mechanischen und optischen Eigenschaften. Wie viele organische Stoffe sind sie merklich plastisch, etwa wie hartes Wachs. Streicht man das Dipyridylsalz, stets nur in einer Richtung reibend, auf eine Glasplatte auf, so erweist sich die Schicht, die man erhält, als dichroitisch und doppelbrechend, Eigenschaften, wie sie zuerst Brewster[1]) an chrysaminsaurem Kalium und Haidinger[2]) und Seherr-Thoss[3]) an einigen anderen Farbstoffen nachgewiesen haben, und wie sie Zocher[4]) neuerdings an etwa 200 Farbstoffen näher untersucht hat. Die Schicht des Dipyridylsalzes ist bezüglich der Polierrichtung stark positiv dichroitisch. Betrachtet man sie durch einen Nikol, wenn die Hauptrichtung des Nikols und die Polierrichtung übereinstimmen, so ist sie dunkelrot. Dreht man das Nikol um 90^0, so wird sie fast farblos.

Dieser Dichroismus bedingt eine Doppelbrechung, die durchaus einer von Zocher[4]) gegebenen Regel entspricht: sie ist positiv für lange Wellen, negativ für kurze. Diese Zochersche Regel fußt einfach darauf, daß der schwächer absorbierte Strahl eine normale Dispersion hat, während der stark absorbierte, entsprechend der bekannten Kundtschen Regel, eine anomale Dispersion aufweist.

Läßt man die anisotrope Schicht des Dipyridylsalzes einige Zeit an trockner Luft stehen, so ändert sich ihr optisches Verhalten völlig. Der Dichroismus wird für die längeren Wellen negativ, der stärker absorbierte Strahl schwingt vom Roten bis Blaugrünen nicht mehr parallel, sondern senkrecht zur Polierrichtung; in Blau bis Violett zeigt sich das alte Verhalten. Entsprechend hat sich auch die Doppelbrechung geändert, sie ist negativ für lange Wellen, positiv für kurze. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über dies Verhalten.

Durch Behauchen der getrockneten Schicht kann man den ursprünglichen Zustand wieder herstellen.

---

[1]) Pogg. Ann. **69**, 552 (1846).
[2]) Pogg. Ann. **76**, 99 (1849); **81**, 572 (1850).
[3]) Wied. Ann. **6**, 270 (1879).
[4]) Naturwissenschaft. **13**, 1015 (1925).

Tabelle 9.

Optische Anisotropie von $Fe(Dipy)_3SO_4$ auf Glas aufpoliert.

Farbe des bel. Lichtes	Dichroismus	Doppelbrechung
	Frisch bzw. behaucht	
dunkelrot	positiv	positiv
hellrot	stark positiv	stark positiv
orange	„ „	„ „
gelb	„ „	„ „
hellgrün	„ „	schwach positiv
blaugrün	„ „	„ negativ
blau	positiv	negativ
violett	schwach positiv	schwach negativ
	Getrocknet	
rot	schwach negativ	schwach negativ
hellrot	„ „	„ „
orange	negativ	negativ
gelb	stark negativ	„
hellgrün	„ „	schwach positiv
blaugrün	schwach negativ	positiv
blau	schwach positiv	stark positiv
violett	„ „	„ „

Das Erzeugen der Anisotropie durch Polieren beruht wahrscheinlich auf einer Parallelrichtung der Moleküle beim Reiben, weil ihre gegenseitige Lagerung von ihrer Reibung aneinander abhängig ist.

Auch unmittelbar an kleinen Kristallen des Salzes läßt sich das entsprechende Verhalten von Dichroismus und Doppelbrechung beobachten. Kristalle des ursprünglichen Salzes, unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet, erweisen sich als hexagonal, und zwar hatten sie einen zigarrenförmigen Umriß. Sie waren stark negativ dichroitisch. Sie zeigten im reflektierten Licht den für Grün stark absorbierende Stoffe charakteristischen grünen metallischen Schimmer. Ferner ist, wie beim bekannten Magnesium-Platinzyanür, das auch dichroitisch selektiv absorbiert, das von den Flächen vertikal reflektierte Licht derart polarisiert, daß es parallel zu der stark absorbierten Richtung schwingt. Mit dem Vertikal-Illuminator ist dies unter dem Mikroskop leicht festzustellen. Die Doppelbrechung folgt wieder der Regel von Zocher. Die Veränderung der Eigenschaften beim Trocknen erklärt sich jedenfalls daraus, daß ein Hydrat verwittert. Verfolgt man das Trocknen unter dem Mikroskop, so ist gut zu sehen, wie die Kristalle inhomogen werden und gebietweise

in das Anhydrid übergehen. Sie erleiden dabei die oben beschriebenen Änderungen der optischen Eigenschaften. Daß trotz dieser chemischen Veränderungen nicht nur die äußere Form, sondern auch die innere Anisotropie erhalten bleibt, dürfte darauf beruhen, daß das neu entstandene Anhydrid durch das Hydrat (und umgekehrt) in einer gesetzmäßigen Verwachsung orientiert wird, wie sie zwischen vielen Mineralien bekannt ist. Das Anhydrid hat eine etwas gelblichere Farbe als das Hydrat.

Auch das Phenantrolinsalz ist plastisch. Es läßt sich durch Polieren ein deutlich positiver Dichroismus und eine entsprechende Doppelbrechung erzeugen. Eine Umwandlung beim Trocknen wurde hier nicht beobachtet.

Die hier betonte Ähnlichkeit der Blauschen Salze mit den organischen Farbstoffen in kapillarchemischer, optischer und mechanischer Beziehung schien zunächst überraschend. Sie wird jedoch verständlich, wenn man bedenkt, daß etwa 73 Proz. der Substanz dieser Verbindungen aus organischen Stoffen bestehen. Wieso aber das Ferroion imstande ist, mit diesen organischen Stoffen Farbstoffe zu bilden, ist vielleicht eine nicht unwichtige Frage. Es hat den Anschein, als erleide das Dipyridyl und das Phenantrolin dadurch, daß sie mit ihren Nebenvalenzen an das Zentralatom gebunden sind, eine chinoide Umwandlung; auch eine derartige Bindung scheint also eine chromophore Wirkung ausüben zu können. Es ist ferner hier zu beachten, daß ja das Fe-Atom mit zwei N- und zwei C-Atomen einen Fünfring bildet; hierauf hat schon Werner[1]) hingewiesen.

Zusammenfassung.

1. Die Blauschen Komplexsalze, das Sulfat des Ferro-Tridipyridyls und das Bromid des Ferro-Triphenantrolins, werden von Adsorbentien wie Kohle, Wolle, Arsentrisulfid in wässeriger Lösung stark adsorbiert; vielfach gilt die gewöhnliche Adsorptionsisotherme.

2. Entsprechend ihrer starken Adsorbierbarkeit wirken sie stark koagulierend und umladend auf negative Sole von Arsentrisulfid.

3. Die beim Koagulationswert von As_2S_3 adsorbierten Mengen des komplexen Kations sind äquivalent und ebenso groß wie die für andere Kationen beim Koagulationswert gefundenen Mengen.

4. Eine anfänglich gut benetzende wässerige Lösung des Dipyridylsalzes benetzt nach kurzer Zeit Glas und Quarz sehr schlecht; es hat

[1]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 4. Aufl., 1920, S. 356.

den Anschein, als bilde sich ein schlecht benetzender organischer Stoff. Dieses Auftreten einer schlechten Benetzbarkeit kann durch einen Überschuß von Ferrosulfat verhindert werden. Sie erklärt sich wohl auf Grund der auch von Werner angenommenen Abspaltungvon Dipyridyl aus den komplexen Salzen.

5. Die Blauschen Salze sind plastisch und lassen sich auf Glas zu dünnen Schichten auspolieren.

6. Die Schicht des Dipyridylsalzes ist stark positiv dichroitisch. Beim Liegen an trockner Luft wird sie negativ dichroitisch für lange Wellen. Es beruht dies auf der Dehydratation eines Hydrates, die sich auch mikroskopisch an kleinen Kristallen verfolgen läßt. Die mit dem Dichroismus verknüpfte Doppelbrechung folgt der von Zocher aufgestellten Regel.

Lebenslauf.

Am 14. Oktober 1898 wurde ich, Vera Birstein, als Tochter des Meyer Birstein und seiner Ehefrau Sophie Birstein geb. Horowitz zu Brest in Rußland geboren. Ich besuchte das Gymnasium Taganzew in Petersburg, bestand dort die Reifeprüfung und studierte seit 1917 an der Physiko-Mathematischen Fakultät der Universität Petersburg Naturwissenschaften (Chemie, Physik, Mathematik). Ich habe die dort vorgeschriebenen Prüfungen abgelegt und bekam das Abgangszeugnis. Sommer- und Wintersemester 1923/24 besuchte ich die Universität Berlin als Hörerin und wurde im Sommer 1924 immatrikuliert. 1925 legte ich das Verbandsexamen ab. Seit 1923 arbeite ich am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Meinen verehrten Lehrern, vor allem Herrn Prof. Dr. Freundlich, spreche ich an dieser Stelle für die vielfache Förderung meinen besten Dank aus.